

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-238619

(43)Date of publication of application : 27.08.2003

(51)Int.Cl.

C08F 8/46

(21)Application number : 2002-357733

(71)Applicant : TONEN CHEM CORP  
ORIGIN ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 10.12.2002

(72)Inventor : WAKABAYASHI HIDEAKI  
OZAKI HIROYUKI  
ISHIHARA TAKESHI  
HORII MASATOSHI  
IMANISHI KUNIIKO  
UEKI SATOSHI  
UEDA TAKEHARU

(30)Priority

Priority number : 2001379588 Priority date : 13.12.2001 Priority country : JP

(54) POLYPROPYLENE MODIFIED BY DICARBOXYLIC ACID ANHYDRIDE AND ITS PRODUCTION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polypropylene modified by a dicarboxylic acid anhydride, which has good affinity to a polar material, high heat stability and high solubility into solvents.

SOLUTION: The modified polypropylene is characterized by containing 1-200 molecules in average of a dicarboxylic acid anhydride per a polypropylene molecule whose racemic dyad ratio [r] measured by <sup>13</sup>C-NMR is fallen within the range of 0.51-0.88, and the modified polypropylene is prepared by reacting the polypropylene with one or more kinds of an unsaturated dicarboxylic acid anhydride in the presence of a radical reaction initiator.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-238619  
(P2003-238619A)

(43) 公開日 平成15年8月27日 (2003.8.27)

(51) IntCl. <sup>7</sup> C 0 8 F 8/46	識別記号	F I C 0 8 F 8/46	キーワード (参考) 4 J 1 0 0
--	------	---------------------	-------------------------

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-357733 (P2002-357733)
(22) 出願日	平成14年12月10日 (2002.12.10)
(31) 優先権主張番号	特願2001-379588 (P2001-379588)
(32) 優先日	平成13年12月13日 (2001.12.13)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)

(71) 出願人	000221627 東燃化学株式会社 東京都港区海岸一丁目16番1号
(71) 出願人	000103976 オリジン電気株式会社 東京都豊島区高田1丁目18番1号
(72) 発明者	若林 秀哲 神奈川県横浜市港北区下田町5-8-241
(72) 発明者	尾崎 裕之 神奈川県横浜市港北区下田町5-8-243
(74) 代理人	100106596 弁理士 河備 健二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジカルボン酸無水物変性ポリプロピレン及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 極性を有する材料と良好な親和性があり、熱的な安定性が高く、しかも溶媒に対する溶解度が高い、ジカルボン酸無水物変性ポリプロピレン及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 <sup>13</sup>C-NMRで測定したラセミダイアド分率 [r] が0.51~0.88の範囲にあるポリプロピレンの1分子あたり、ジカルボン酸無水物を平均1~200個有することを特徴とする変性ポリプロピレン、及び該ポリプロピレンを、ラジカル反応開始剤の存在下、不飽和ジカルボン酸無水物の1種または2種以上と反応させることを特徴とする変性ポリプロピレンの製造方法を提供した。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $^1\text{H}$ -NMRで測定したラセミダイアド分率[r]が0.51~0.88の範囲にあるポリブロビレンの1分子あたり、ジカルボン酸無水物を平均1~200個有することを特徴とする変性ポリブロビレン。

【請求項2】  $^1\text{H}$ -NMRで測定したラセミダイアド分率[r]が0.51~0.88の範囲にあるポリブロビレンを、ラジカル反応開始剤の存在下、不飽和ジカルボン酸無水物の1種または2種以上と反応させることを特徴とする請求項1記載の変性ポリブロビレンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ジカルボン酸無水物変性ポリブロビレン及びその製造方法に関し、更に詳しくは、ラセミダイアド分率[r]が0.51~0.88のポリブロビレンをジカルボン酸無水物で変性したポリブロビレン及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリブロビレンやポリエチレンなどのポリオレフィン、結晶性が高いこと及び無極性であることから、他の基材、例えば、アクリル樹脂や酢酸ビニル樹脂などの極性を有する樹脂との親和性がほとんどない。そのため、塗装や接着、印刷が困難であるという問題がある。

【0003】これらの問題を解決するため、ポリブロビレンに塩素や無水マレイン酸などの官能基を導入したポリマーが開発されている。

【0004】しかしながら、これらの官能基を導入したポリマーは、一般的に溶媒への溶解度が十分ではなく、使用しにくいという問題がある。

【0005】そこで、溶媒への溶解度を向上させるため、ベースのポリマーとして、他の $\alpha$ -オレフィンと共重合したもの、並びに低分子量のアイソタクチックなポリブロビレンなどが検討されている。例えば、極めて高い剛性、耐熱性を示す分子量分布の狭い高立体規則性のアイソタクチックポリブロビレンが提案されている（特許文献1参照）。また、重合体主鎖が0.80以上、特に0.95以上のラセミダイアド分率からなる構造の高度に結晶性であるシンジオタクチックポリブロビレンが提案されている（特許文献2参照）。

【0006】しかしながら、他の $\alpha$ -オレフィンと共重合した場合には、ポリブロビレンと十分な親和性を得ることはできない。さらに、通常の規則性の高いアイソタクチックなポリブロビレンなどを使用した場合には、例えば低分子量にしても、溶媒への溶解度が低く、熱的な安定性も不十分であるという問題がある。

【0007】そこで、次のような3つの性能をもつ変性ポリブロビレンの開発が必要とされている。その求めら

れる性能としては、（1）極性を有する材料との親和性が十分であること、（2）熱的な安定性が高いこと、（3）溶媒に対する溶解度が高いことである。

【0008】

【特許文献1】特開平11-100412号公報（要約）

【特許文献2】特許第2824082号公報（特許請求の範囲）

【0009】

10 【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記のような状況に鑑み、極性を有する材料と良好な親和性があり、熱的な安定性が高く、しかも溶媒に対する溶解度が高い、ジカルボン酸無水物変性ポリブロビレン及びその製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明者らは、ポリブロビレンの主鎖の構造に着目し、ポリブロビレンのシンジオタクチック性の度合を示すラセミダイアド分率[r]が0.51~0.88であるポリブロビレンを有機溶媒に溶解し、ラジカル反応開始剤の存在下、不飽和ジカルボン酸無水物を反応させて得られるジカルボン酸無水物変性ポリブロビレンは、極性を有する材料との十分な親和性、高い熱安定性及び有機溶媒に対する高い溶解度を有することを見出した。

20 【0011】すなわち、本発明の第1の発明によれば、 $^1\text{H}$ -NMRで測定したラセミダイアド分率[r]が0.51~0.88の範囲にあるポリブロビレンの1分子あたり、ジカルボン酸無水物を平均1~200個有することを特徴とする変性ポリブロビレンが提供される。

30 【0012】また、本発明の第2の発明によれば、 $^1\text{H}$ -NMRで測定したラセミダイアド分率[r]が0.51~0.88の範囲にあるポリブロビレンを、ラジカル反応開始剤の存在下、不飽和ジカルボン酸無水物の1種または2種以上と反応させることを特徴とする第1の発明に係る変性ポリブロビレンの製造方法が提供される。

40 【0013】本発明は、上記した如く、 $^1\text{H}$ -NMRで測定したラセミダイアド分率[r]が0.51~0.88の範囲にあるポリブロビレンの1分子あたり、ジカルボン酸無水物を平均1~200個有することを特徴とする変性ポリブロビレン及びその製造方法に係るものであるが、その好ましい態様としては、次のものが包含される。

（1）本発明の第1の発明において、ジカルボン酸無水物が無水マレイン酸であることを特徴とする変性ポリブロビレン。

50 （2）本発明の第1の発明において、ポリブロビレンの重量平均分子量(Mw)が5,000~400,000

であることを特徴とする変性ポリプロピレン。

(3) 本発明の第1の発明において、ポリプロピレンの分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が1.01~3.00であることを特徴とする変性ポリプロピレン。

(4) 本発明の第1の発明において、ラセミダイアド分率  $[r]$  が0.55~0.84であることを特徴とする変性ポリプロピレン。

(5) 本発明の第2の発明において、不飽和ジカルボン酸無水物が無水マレイン酸であることを特徴とする変性ポリプロピレンの製造方法。

(6) 本発明の第2の発明において、ラセミダイアド分率  $[r]$  が0.55~0.84であることを特徴とする変性ポリプロピレンの製造方法。

(7) 本発明の第2の発明において、ポリプロピレンが均一系の金属錯体触媒を用いて重合されたものであることを特徴とする変性ポリプロピレンの製造方法。

(8) 本発明の第2の発明において、ポリプロピレンがバナジウム錯体と有機アルミニウム化合物からなる触媒を用いて重合されたものであることを特徴とする変性ポリプロピレンの製造方法。

(9) 本発明の第1の変性ポリプロピレンを含んでなる塗料、表面改質剤、プライマー、コーティング剤、インキ、接着剤、粘着剤、反応性ポリマー又は相溶剤。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明のジカルボン酸無水物変性ポリプロピレン及びその製造方法について各項目毎に詳細に説明する。

【0015】1. ベースポリマー (ポリプロピレン) 本発明のジカルボン酸無水物変性ポリプロピレンのベースポリマーとしては、 $^1H$  C-NMRで測定したラセミダイアド分率  $[r]$  が0.51~0.88の範囲にあるポリプロピレンが用いられる。

【0016】ポリプロピレンにはアイソタクチック、シンジオタクチック、およびアタクチックの3種類の構造がある。アイソタクチック構造は、重合体の主鎖をとる平面を仮定した際に、三級炭素原子に結合しているメチル基が、上側なら上側、下側なら下側と同じ側にあるもの、シンジオタクチック構造とは、同じく重合体の主鎖をとる平面を仮定した際に、隣り合うメチル基が、上側と下側、あるいは下側と上側のように互いに反対側に位置するもの、アタクチック構造とは、メチル基が全く規則性がなくランダムに位置しているものである。

【0017】本発明で規定したラセミダイアド分率  $[r]$  は、重合体の主鎖をとる平面を仮定した際に、2つの隣接するメチル基が上下あるいは下上のように交互の位置関係にあるメチル基の割合であり、ポリプロピレンのシンジオタクチック性の度合を示すものである。例えば、100%シンジオタクチック構造を有するポリプロピレンの場合は、ラセミダイアド分率  $[r]$  が1となる。また、アタクチックポリプロピレンの場合には、

$[r]$  の値は0.50となる。尚、本発明で規定したラセミダイアド分率  $[r]$  は、当業者に周知の方法、即ち $^{13}C$ -NMRで測定した立体規則性の構造に起因するピーク強度から得られる値が用いられる。

【0018】本発明で用いるポリプロピレンのラセミダイアド分率  $[r]$  は、0.51~0.88の範囲にあることが必要であり、好ましくは0.55~0.84、特に好ましくは0.60~0.84である。ポリプロピレンのラセミダイアド分率  $[r]$  が0.51未満であると高い熱安定性が得られず、一方、ラセミダイアド分率  $[r]$  が0.88を超えると有機溶媒に対する溶解性が悪くなる。ラセミダイアド分率  $[r]$  が0.51~0.88の範囲にあることにより、高い熱安定性、即ち優れた耐熱性が得られ、かつ有機溶媒に対する溶解度も非常に高いポリプロピレンを得ることができる。

【0019】本発明において、上記の $^{13}C$ -NMRで測定したラセミダイアド分率  $[r]$  が0.51~0.88の範囲にあるポリプロピレンの製造方法としては、ラセミダイアド分率  $[r]$  がこの範囲になれば、その方法は特に限定されない。通常は、均一系の金属錯体触媒を用い、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、THF等の溶媒中でプロピレンを重合して得られる。

【0020】均一系の金属錯体触媒とは、有機金属化合物及び有機アルミニウム化合物からなる触媒であるか、酸素、窒素等のヘテロ原子を含む有機化合物と遷移金属からなる金属錯体であり、例えば、

①バナジウム錯体と有機アルミニウム化合物からなる触媒、

②チタン、ジルコニウム、ハフニウムからなる群から選ばれる金属のシクロアルカジェニル基あるいはその誘導体を1つとアルコキシ基あるいはアルキルアミノ基の少なくとも1つを有する化合物と、アルミノキサン類、ホウ素化合物又は有機アルミニウム化合物からなる触媒、

③架橋性メタロセン化合物と、アルミノキサン類、ホウ素化合物又は有機アルミニウム化合物からなる触媒、

④ニッケル、パラジウム等のジイミン錯体と、アルミノキサン類からなる触媒、

⑤チタン、ジルコニウム、ハフニウム等のフェノキシイミン錯体と、アルミノキサン類からなる触媒、

⑥チタン等のピロールイミン錯体と、アルミノキサン類からなる触媒が挙げられる。

【0021】上記①のバナジウム錯体と有機アルミニウム化合物からなる触媒において、バナジウム錯体としては、例えば、Makromol. Chem. 180, 57-64 (1979)に記載されている触媒が挙げられる。具体的には、 $VOC1_3$ 、 $VC1_4$ 、 $V$  (アセチルアセトナート) $_3$ 、 $V$  (2-メチル-1, 3-ブタンジオナート) $_3$ 、 $V$  (1, 3-ブタンジオナート) $_3$ 、 $VO$  (アセチルアセトナート) $_2$ 、 $VOC1_2$  (アセチルア

5

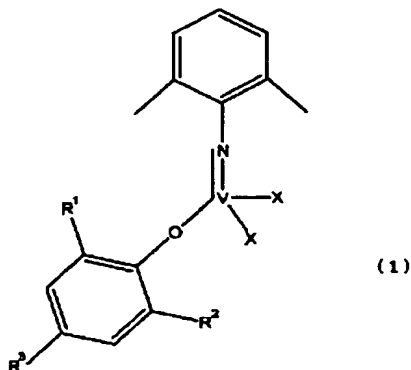
セトナート)、VOC1(アセチルアセトナート)<sub>2</sub>、VO(OR)<sub>3</sub>、等が挙げられる。その他、アルキルイミド、或いはアリアルイミドなどの配位子を有する一般式(1)及び(2)のようなバナジウム化合物も挙げられる。

【0022】有機アルミニウム化合物としては、例えばジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジエチルアルミニウムアイオダイド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド等のアルキルアルミニウムハライド類；メチルアルミノキサン等のアルミノキサン類が挙げられる。

一般式(1)

【0023】

【化1】

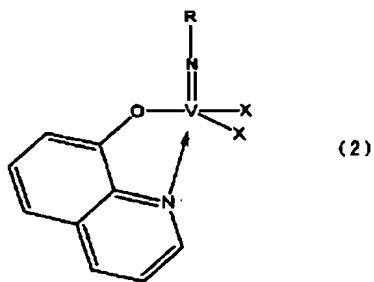


【0024】(式中、XはF、Cl、Br、Iまたは炭素数1~10の炭化水素基、または炭素数1~8のアルコキシ基；R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>は、それぞれ炭素数1~4のアルキル基を示す。)

一般式(2)

【0025】

【化2】



【0026】(式中、XはF、Cl、Br、Iまたは炭素数1~10の炭化水素基、または炭素数1~8のアルコキシ基；Rは、炭素数1~4のアルキル基を示す。) 上記成分の使用量は、プロピレン1モル当り、バナジウム錯体が $1 \times 10^{-5}$ ~0.1モル、好ましくは $1 \times 1$

6

$0^{-4}$ ~ $5 \times 10^{-2}$ モルであり、有機アルミニウム化合物が $1 \times 10^{-4}$ ~0.1モル、好ましくは $5 \times 10^{-5}$ ~0.05モルである。

【0027】反応溶媒としては、重合反応に対して不活性で、かつ重合時に液状な溶媒を用いるのが望ましく、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロプロパン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。

【0028】また、①の触媒には、必要に応じて電子供与体を添加することもでき、電子供与体としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸、マロン酸、有機酸もしくは無機酸のエステル類、モノエーテル、ジエーテルもしくはポリエーテル等の含酸素電子供与体や、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネート等の含窒素電子供与体を挙げることができる。電子供与体の使用量は、バナジウム錯体1モルに対して0.01~20モルである。

【0029】重合反応は、 $-100 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度で0.5~50時間、好ましくは $-90 \sim 50^{\circ}\text{C}$ で1~30時間、さらに好ましくは $-80 \sim 30^{\circ}\text{C}$ で1~15時間行われる。得られるポリプロピレンの分子量、分子量分布及び収量は、反応温度及び反応時間をコントロールすることにより調節できる。

【0030】前記②の触媒において、チタン、ジルコニウム、ハフニウムからなる群から選ばれる金属のシクロアルカジェニル基あるいはその誘導体を1つとアルコキシ基あるいはアルキルアミノ基の少なくとも1つ有する化合物としては、一般式(3)~(5)に示すような化合物が挙げられる。例えば、一般式(3)で表される化合物としては、 $\text{CpTi}(\text{OMe})_3$ 、 $\text{CpTi}(\text{OEt})_3$ 、 $\text{CpTi}(\text{O}i\text{Pr})_3$ 、 $\text{CpTi}(\text{OtBu})_3$ 、 $\text{CpTi}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CpTi}(2\text{-Me-OC}_6\text{H}_4)_3$ 、 $\text{CpTi}(2\text{-Et-OC}_6\text{H}_4)_3$ 、 $\text{CpTi}(2\text{-Pr-OC}_6\text{H}_4)_3$ 、 $\text{CpTi}(2\text{-tBu-OC}_6\text{H}_4)_3$ 、 $\text{CpTi}(2,6\text{-Me}_2\text{-OC}_6\text{H}_3)_3$ 、 $\text{CpTi}(2,6\text{-Et}_2\text{-OC}_6\text{H}_3)_3$ 、 $\text{CpTi}(2,6\text{-iPr}_2\text{-OC}_6\text{H}_3)_3$ 、 $\text{CpTi}(2,6\text{-tBu}_2\text{-OC}_6\text{H}_3)_3$ 、 $\text{CpTi}(2\text{-Me-6-tBu-OC}_6\text{H}_3)_3$ 、 $\text{CpTi}(3\text{-Me-6-tBu-OC}_6\text{H}_3)_3$ 、 $\text{CpTi}(\text{OMe})\text{Cl}_2$ 、 $\text{CpTi}(\text{OMe})_2\text{Cl}$ 、 $\text{CpTi}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CpTi}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 、 $\text{CpTi}(\text{OMe})(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}$ 、等が挙げられる。一般式(4)で表される化合物としては、 $(\text{Me}_2\text{C})\text{Cp}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{OTiCl}_2$ 、 $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C})\text{Cp}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{OTiCl}_2$ 、 $(\text{Me}_2\text{C})\text{Cp}(3\text{-Me-C}_6\text{H}_3)\text{OTiCl}_2$ 、 $(\text{Me}_2\text{C})\text{Cp}(5\text{-Me-C}_6\text{H}_3)\text{OTiCl}_2$ 、 $(\text{Me}_2\text{C})\text{Cp}(3\text{-tBu-C}_6\text{H}_3)$

7

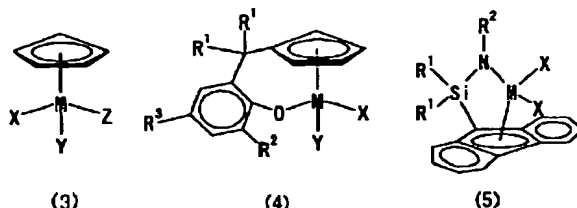
OTiCl<sub>2</sub>、(Me<sub>2</sub>C)Cp (3, 5-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)OTiCl<sub>2</sub>、(Me<sub>2</sub>C)Cp (3, 5-tBu<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)OTiCl<sub>2</sub>、(Me<sub>2</sub>C)Cp (3-Me-5-tBu-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)OTiCl<sub>2</sub>、(Me<sub>2</sub>C)Cp (3-tBu-5-Me-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)OTiCl<sub>2</sub>、等が挙げられる。一般式(5)で表される化合物としては、MeNSiMe<sub>2</sub>(Flu)TiCl<sub>2</sub>、tBuNSiMe<sub>2</sub>(Flu)TiCl<sub>2</sub>、C<sub>6</sub>\*-

\*  $\text{H}_5\text{NSiMe}_2(\text{Flu})\text{TiCl}_2$ ,  $\text{tBuNSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{Flu})\text{TiCl}_2$ ,  $\text{tBuNSiMe}_2(\text{Flu})\text{TiMe}_2$ , 等が挙げられる。上記の具体例には、TiをZr, Hfに代えた化合物も具体例に挙げることができる。

一般式 (3) ~ (5)

【 0 0 3 1 】

【化3】



【0032】(式中、MはTi、Zr、Hfのいずれかを、X、Y、Zは、F、Cl、Br、若しくはIから選択されるハロゲン、C<sub>1</sub>～<sub>4</sub>の脂肪族炭化水素基、そのアルコキシ基、置換基を有しても良いC<sub>6</sub>～<sub>14</sub>の芳香族炭化水素基、そのアルコキシ基；R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>は、C<sub>1</sub>～<sub>4</sub>の脂肪族炭化水素基、置換基を有しても良いC<sub>6</sub>～<sub>14</sub>の芳香族炭化水素基を示す。R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>及びX、Y、Zは、それぞれ同時に同じであっても、異なっても良い。)

【0033】アルミノキサン類としては、例えば、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、及びこれらアルミノキサン中の未反応アルミニウム化合物を除去・精製した乾燥アルミノキサン等が挙げられる。なお、アルミノキサン類の代りにトリフェニルボラン、トリスベンタフルオロフェニルボラン、トリフェニルメチルトリスベンタフルオロボレート等のホウ素化合物を単独で、あるいはトリアルキルアルミニウムやアルキルアルミニウムハライドのような有機アルミニウム化合物を組み合わせて用いることができる。さらに、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジオクチルアルミニウムクロリド等の有機アルミニウム化合物を用いることもできる。

【0034】反応溶媒としては、重合反応に対して不活性で、かつ重合時に液状な溶媒を用いるのが望ましく、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロプロパン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。

【0035】チタン、ジルコニウム、ハフニウムからなる群から選ばれる金属のシクロアルカジエニル基あるいはその誘導体を1つとアルコキシ基あるいはアルキルアミノ基を少なくとも1つ有する化合物の使用量は、プロピレン1モル当たり、 $1 \times 10^{-8}$  ~ 0.1モル、好まし

くは $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-2}$  モルであり、アルミノキサン類、ホウ素化合物又は有機アルミニウム化合物が $1 \times 10^{-8} \sim 0.1$  モル、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 0.05$  モルである。重合反応は、 $-100 \sim 90^\circ\text{C}$  の温度で、 $0.5 \sim 100$  時間、好ましくは $-50 \sim 50^\circ\text{C}$  で $1 \sim 50$  時間行われる。

【0036】前記③の2架橋性メタロセン化合物と、アルミノキサン類、ホウ素化合物又は有機アルミニウム化合物からなる触媒において、2架橋性メタロセン化合物としては、例えば、J. Am. Chem. Soc.、Vol. 121、No. 3、565（1999）に記載されている化合物が挙げられる。また、例えば、一般式（6）で表される化合物が挙げられる。

[0037]具体的には、 $(1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_9)_2\text{ZrCl}_{1.2}$ 、 $(1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_9)(\eta^8-\text{C}_5\text{H}_7-3-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{ZrCl}_{1.2}$ 、 $(1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_9)\{\eta^8-\text{C}_5\text{H}_7-3-\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}\text{ZrCl}_{1.2}$ 、 $(1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_9)\{\eta^5-\text{C}_5\text{H}-3, 5-(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\}\text{ZrCl}_{1.2}$ 、 $(1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_7-4-\text{CH}_3)\{\eta^5-\text{C}_5\text{H}-3, 5-(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\}\text{ZrCl}_{1.2}$ 、 $(1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2\{\eta^5-\text{C}_6\text{H}_5-4-\text{CH}(\text{CH}_3)_3\}\{\eta^5-\text{C}_5\text{H}-3, 5-(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\}\text{ZrCl}_{1.2}$ 、 $(1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2\{\eta^5-\text{C}_5\text{H}_7-4-\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}\{\eta^5-\text{C}_5\text{H}-3, 5-(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\}\text{ZrCl}_{1.2}$ 、 $(1, 2-(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si})_2\{\eta^5-\text{C}_5\text{H}_7-4-\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}\{\eta^5-\text{C}_5\text{H}-3, 5-(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\}\text{ZrCl}_{1.2}$ 、 $(1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2\{\eta^5-\text{C}_5\text{H}_7-4-\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}\{\eta^5-\text{C}_5\text{H}-3, 5-(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\}\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ 、 $(1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_9)_2\text{HfCl}_{1.2}$ 、 $(1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_9)(\eta^8-\text{C}_5\text{H}_7-$

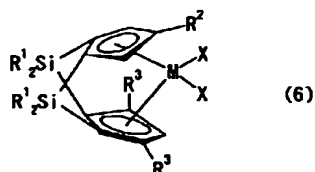
9

$$-3-\text{CH}_3)_2\text{HfCl}_2, (1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2, (1, 2-\text{Me}_2\text{Si})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2, (\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2, (\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2, \text{等が挙げられる。}$$

### 一般式 (4)

[ 0 0 3 8 ]

【化4】



【0039】(式中、 $R^1 \sim R^3$  は、それぞれH若しくは $C_1 \sim$ の脂肪族炭化水素基を示す。 $X$ は、ハロゲン、 $C_1 \sim$ の脂肪族炭化水素基、 $C_6 \sim$ の芳香族炭化水素基を示す。 $M$ は、 $Ti$ 、 $Zr$ 、 $Hf$ のいずれかの金属である。 $R^1 \sim R^3$  は、同時に同じであっても、異なっても良い。)

【0040】また、アルミノキサン類、ホウ素化合物及び有機アルミニウム化合物は、②で記載したものをを用いることができる。上記成分の使用量は、プロピレン1モル当り、2架橋性メタロセン化合物が $5.0 \times 10^{-7}$ ～ $5.0 \times 10^{-9}$ モル、好ましくは $1.0 \times 10^{-8}$ ～ $1.0 \times 10^{-4}$ モルであり、有機アルミニウム化合物が $1.0 \times 10^{-5}$ ～5.0モル、好ましくは $1.0 \times 10^{-3}$ ～0.1モルである。

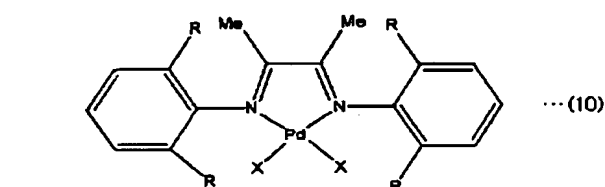
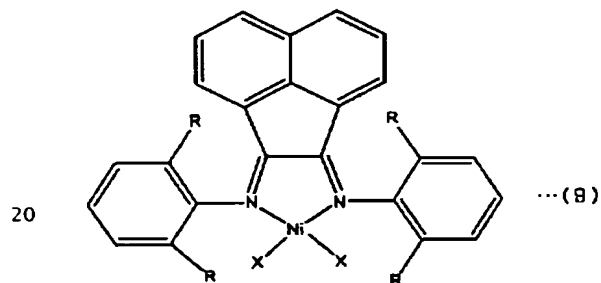
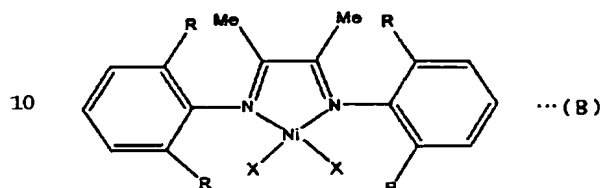
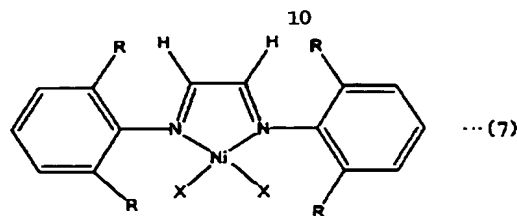
【0041】反応溶媒としては、重合反応に対して不活性で、かつ重合時に液状の溶媒を用いるのが望ましく、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロプロパン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。重合反応は、 $-100\sim 90^{\circ}\text{C}$ の温度で0.1～100時間、好ましくは $-60\sim 50^{\circ}\text{C}$ で1～50時間行われる。

【0042】前記④のニッケル、パラジウム等のジイミン錯体と、アルミノキサン類からなる触媒において、ニッケル、パラジウム等のジイミン錯体としては、例えば、一般式(7)～(10)で表される化合物などが挙げられる。アルミノキサン類としては、例えば、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、ブチルアルミノキサン等が挙げられる。

一般式 (7) ~ (10)

【0043】

【化5】



30 【0044】(式中、XはClまたはメチル(Me)基; Rは、メチル(Me)基またはイソプロピル(iPr)基を示し、同時に同じであっても異なっても良い。)

【0045】反応溶媒としては、重合反応に対して不活性で、かつ重合時に液状の溶媒を用いるのが望ましく、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロプロパン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。

40 【0046】ニッケル、パラジウム等のジイミン錯体の使用量は、プロピレン1モル当り、 $1 \times 10^{-6} \sim 0.1$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルであり、アルミノキサン類が $1 \times 10^{-6} \sim 0.1$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 0.05$ モルである。重合反応は、 $-100 \sim 90^\circ\text{C}$ の温度で0.5~100時間、好ましくは $-50 \sim 50^\circ\text{C}$ で1~50時間行われる。

【0047】前記⑤のチタン、ジルコニウム、ハフニウム等のフェノキシイミン錯体と、アルミノキサン類からなる触媒において、チタン、ジルコニウム、ハフニウム等のフェノキシイミン錯体としては、例えば、一般式

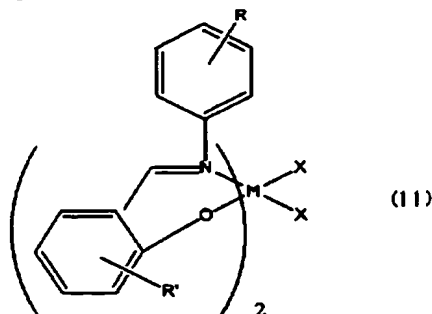
11

(11) に示すような化合物などが挙げられる。アルミノキサン類としては、例えば、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、ブチルアルミノキサン等が挙げられる。

一般式(11)

【0048】

【化6】



【0049】(一般式11中、MはTi、Zr、Hfのいずれかの金属を、R、R'はそれぞれC<sub>1</sub>～5のアルキル基で、XはF、Cl、Br又はIを示す。)

反応溶媒としては、重合反応に対して不活性で、かつ重合時に液状な溶媒を用いるのが望ましく、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロプロパン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。

【0050】チタン、ジルコニウム、ハフニウム等のフェノキシイミン錯体の使用量は、プロピレン1モル当たり、 $1 \times 10^{-6} \sim 0.1$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルであり、アルミノキサン類が $1 \times 10^{-6} \sim 0.1$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 0.05$ モルである。重合反応は、 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で $0.5 \sim 100$ 時間、好ましくは $50 \sim 150^\circ\text{C}$ で $1 \sim 50$ 時間行われる。

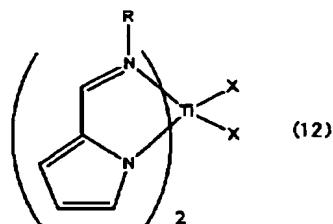
【0051】前記⑥のチタン等のピロールイミン錯体と、アルミノキサン類からなる触媒において、チタン等のピロールイミン錯体としては、例えば、一般式(12)に示すような化合物などが挙げられる。アルミノキサン類としては、例えば、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、ブチルアルミノキサン等が挙げられる。

一般式(12)

【0052】

【化7】

12



【0053】(式中、XはF、Cl、BrまたはIのハロゲン原子；RはC<sub>1</sub>～5のアルキル基またはフェニル基を示す。)

【0054】反応溶媒としては、重合反応に対して不活性で、かつ重合時に液状な溶媒を用いるのが望ましく、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロプロパン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。

【0055】チタン等のピロールイミン錯体の使用量は、プロピレン1モル当たり、 $1 \times 10^{-6} \sim 0.1$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルであり、アルミノキサン類が $1 \times 10^{-6} \sim 0.1$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 0.05$ モルである。重合反応は、 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ で $0.5 \sim 100$ 時間、好ましくは $50 \sim 150^\circ\text{C}$ で $1 \sim 50$ 時間行われる。

【0056】本発明のポリプロピレンは、上記の触媒を用いて製造することができるが、好ましくは①～③、特に好ましくは①の触媒を用いて製造することができる。①～⑥の触媒を用いる場合、分子量調節剤として、水素、ジエチル亜鉛、Si-H結合含有化合物を添加することができる。また、①～⑥の触媒は、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア等の担体に担持して用いることができる。

【0057】本発明に係るポリプロピレンは、<sup>13</sup>C-NMRで測定したラセミダイアド分率[r]が $0.51 \sim 0.88$ の範囲であれば、10モル%未満のエチレン、α-オレフィンまたはジオレフィンとの共重合体であっても良い。α-オレフィンは、炭素数4～8のものが好ましく、ジオレフィンは、炭素数4～14のものが好ましい。具体的には、例えば、α-オレフィンは、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられ、ジオレフィンは、ブタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン等が挙げられる。ポリプロピレンと十分な親和性を得ることができるようにプロピレンの単独重合体が好ましい。

【0058】本発明に係るポリプロピレンは上記のような方法で製造できるが、重量平均分子量(Mw)は、 $5,000 \sim 400,000$ が好ましく、特に好ましくは $10,000 \sim 250,000$ である。分子量分布

(Mw/Mn)は $1.01 \sim 3.00$ 、好ましくは1.



1～2.5である。

【0059】2.ジカルボン酸無水物変性ポリブロビレン

本発明のジカルボン酸無水物変性ポリブロビレンは、<sup>13</sup>C-NMRで測定したラセミダイアド分率[r]が0.51～0.88の範囲にあるポリブロビレンを有機溶媒に溶解するか混練機中で、ラジカル反応開始剤の存在下、不飽和ジカルボン酸無水物の1種または2種以上と反応させることにより得ることができる。

【0060】上記有機溶媒としては、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ノナン、デカン等の飽和脂肪族炭化水素、シクロプロパン、シクロヘキサン等の飽和脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。

【0061】また、ラジカル反応開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ系、過酸化ベンゾイル、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ-t-ブチルパーオキシヘキサンなどの過酸化物を使用することができる。

【0062】さらに、不飽和ジカルボン酸無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水アリルコハク酸、無水グルタコン酸、無水ハイミック酸、無水テトラヒドロフタル酸などが挙げられ、本発明においては、無水マレイン酸が好ましい。

【0063】本発明に係るジカルボン酸無水物のポリブロビレンへの導入は、好ましくは、ポリブロビレンをヘプタンなどの有機溶媒に溶解し、窒素雰囲気下において、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートなどのラジカル反応開始剤の存在下、無水マレイン酸などの不飽和ジカルボン酸無水物の1種または2種以上と反応させることにより行なわれ、その反応温度としては、50～150℃が好ましく、より好ましくは70～120℃である。また、反応時間は30分以上が好ましい。

【0064】上記の方法により、<sup>13</sup>C-NMRで測定したラセミダイアド分率[r]が0.51～0.88の範囲にあるポリブロビレンの1分子あたり、ジカルボン酸無水物を平均1～200個、好ましくは平均1～100個有するポリマー、即ちジカルボン酸無水物変性ポリブロビレンを製造することができる。

【0065】本発明の変性ポリブロビレンにおいては、変性剤は、ポリブロビレン主鎖に対してグラフト結合している。変性剤が2ヶ所以上に導入された場合は、主鎖のポリブロビレンに変性剤がランダムにペンダント構造として導入されたものとなる。

【0066】この変性ポリブロビレンは、ポリブロビレンをジカルボン酸無水物で変性しているので、ポリブロビレンと良好な親和性があると同時に極性を有する樹脂と親和性を有し、そして、ラセミダイアド分率[r]が

0.51以上のシンジオタクティックポリブロビレンを使用することにより、熱的な安定性が高く、しかも、ラセミダイアド分率[r]が0.88以下のシンジオタクチックポリブロビレンを使用することにより溶媒に対する溶解度が高いという特徴を有している。

【0067】したがって、本発明の変性ポリブロビレンは、ポリブロビレンと他のポリマーとの相溶化剤、塗料、表面改質剤、プライマー、インキ、接着剤、粘着剤、反応性ポリマー或いはコーティング剤などとして使用することができる。特に好ましい用途は、塗料、表面改質剤、プライマー、或いはコーティング剤である。

【0068】

【実施例】以下に実施例を示して、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、本実施例、比較例中のポリマーの分析は、次に示す評価方法に基づいて行った。

【0069】(1)分子量の測定

分子量の測定は、Waters社製GPC(ゲルパーミテーションクロマトグラフィー)モデル150を用いた。その測定条件は、溶媒がo-ジクロロベンゼン、測定温度が135℃、溶媒流速が1.0ml/分である。カラムは、東ソー社製の単分散ポリスチレン標準試料を用い、ポリスチレンの検量線を求め、これによりユニバーサル法によってポリブロビレンの検量線を作成し、ポリブロビレンの分子量を測定した。

【0070】(2)立体規則性の測定

<sup>13</sup>C-NMRは、PFTパルスフーリエ変換装置付きVarian社製XL-200型を用い、50MHz、120℃、パルス幅8.2μsπ/3、パルス間隔4秒、積算回数5000の条件で、立体規則性を測定した。試料は、トリクロロベンゼンとベンゼン(2:1)の混合溶液に溶解して調整した。

【0071】(3)ジカルボン酸無水物のポリブロビレンへの導入量の測定(ジカルボン酸無水物/ポリブロビレン1分子)

ジカルボン酸無水物の導入量の測定は、赤外線吸収スペクトル(IR)測定により、吸収ピークの解析により行なった。そのIR測定には、日本分光社製のFT/IR-470を用いて、フィルム状にしたポリマーを使用した。

【0072】[実施例1]

(1)ブロビレンの重合

十分に窒素置換された攪拌機のついたステンレス製オートクレーブに、トルエン150mlと2mol/lのジエチルアルミニウムクロライドのトルエン溶液100mlを入れ、ブロビレン8.3molを導入した後、攪拌しながら-78℃に冷却した。次に、-78℃を維持したまま、0.1mol/lのトリス(2-メチル-1,3-ブタンジオナト)バナジウムのトルエン溶液50mlを加え、重合を開始した。1.5時間重合後、攪拌を

停止し、 $-78^{\circ}\text{C}$ に冷却した2 lのエタノール-塩酸溶液に反応液を注いだ。生成したポリマーを1 lのエタノールで5回洗浄し、室温で減圧乾燥し、5.5 gのポリマーを得た。得られたポリマーをGPCで分析したところ、重量平均分子量(Mw)が6千、重量平均分子量と数平均分子量の比(Mw/Mn)が1.5であった。さ\*

\*らに得られたポリマーの立体規則性を $^{13}\text{C}$ -NMRで分析したところ、ラセミダイアド分率[r]の値は、0.79であった。プロピレンの重合条件と得られたポリマーの分析結果を表1に示す。

{0073}

{表1}

実施例 比較例	プロピレンの重合条件 *1					重合体			
	触媒 (mmol/l)	有機Al化合物 (mmol/l)	電子供与体 (mmol/l)	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 (h)	収量 (g)	Mw (万)	Mw/ Mn	ラセミダイアド [r]
実施例1	V(2-メチル1,3-ブタンジジオナト) <sub>3</sub> (5.0)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl (200)	—	-78	1.5	5.5	0.6	1.5	0.79
実施例2	V(2-メチル1,3-ブタンジジオナト) <sub>3</sub> (3.5)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl (60)	ジエチルエーテル (7.0)	-50	1.0	56	6.9	1.5	0.77
実施例3	V(アセチルアセトナート) <sub>3</sub> (10.0)	Al(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Cl (50)	—	-78	15	19	14	1.1	0.70
実施例4	V(アセチルアセトナート) <sub>3</sub> (3.7)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub> (60)	—	-60	2.0	43	10	1.7	0.82
実施例5	VCl <sub>3</sub> (10.0)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl (50)	アニソール (5.0)	-78	1.0	23	4.5	1.5	0.87
実施例6	VOCl <sub>3</sub> (1.0)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub> (10)	—	-78	2.0	88	3.2	2.0	0.85
実施例7	V(アセチルアセトナート) <sub>3</sub> (5.0)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl (50)	メタノール (5.0)	-78	15	43	10	1.1	0.79
実施例8	V(2-メチル1,3-ブタンジジオナト) <sub>3</sub> (3.5)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl (60)	ジエチルエーテル (6.0)	-60	2.0	73	6.8	1.2	0.77
実施例9	V(アセチルアセトナート) <sub>3</sub> (3.7)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub> (60)	—	-60	2.0	43	10	1.7	0.82
実施例10	V(アセチルアセトナート) <sub>3</sub> (5.0)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl (50)	メタノール (5.0)	-78	15	43	10	1.1	0.79
比較例1	Me <sub>2</sub> C(Cp, Flu)ZrMe <sub>2</sub> (0.001)	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (0.004) + Al(n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub> Cl (0.04)	—	60	2.0	4.3	9.4	1.8	0.94
比較例2	VOCl <sub>3</sub> (1.0)	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub> (10)	—	-78	2.0	88	3.2	2	0.85
比較例3 *2	MgCl <sub>2</sub> 担持Ti触媒	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	シラン化合物	70	1	190.8	14.2	5.7	0.01

\*1: 全濃度1 l, プロピレン8.3 mol/l, トルエン溶液

\*2: 触媒、助触媒は特開昭63-264607号の実施例1に記載の方法で製造し、同公報の応用例1により、ポリプロピレンを重合した。

{0074} (2) ポリプロピレンへの無水マレイン酸の導入

前記の重合により得られたポリプロピレン2 gに対して、ヘプタン20 gを添加し、攪拌機でポリプロピレンが完全に溶解するまで攪拌した。その後、そのヘプタン溶液に、窒素を20分間バブリングした。窒素雰囲気下で、無水マレイン酸1.0 gと、ラジカル反応開始剤としてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.05 gとを加え、2分間混合した後、オイルバスを用いて反応系を93 $^{\circ}\text{C}$ まで上昇させ、系内温度が93 $^{\circ}\text{C}$ 到達後、3時間攪拌を続けた。その後、オイルバスを下げ、直ちに室温のヘプタンを50 ml加えた。そのヘプタン溶液を600 mlのメタノールに注ぎ、ポリマーを沈殿させた後、当該ポリマーを取り出し150 mlのヘプタンに溶解した。そのヘプタン溶液を分液ロートに移し50 mlのメタノールを加えて、分液ロートをよく振り、静置、分液を行った。この操作を3回繰り返した

後、ヘプタン層のみを回収し、十分乾燥することにより、ポリマーを得た。

{0075} 得られたポリマーをIR測定したところ、1860 $\text{cm}^{-1}$ 付近と1780 $\text{cm}^{-1}$ 付近にジカルボン酸無水物に由来する吸収ピークが観測された。その吸収強度から、ポリプロピレンへのジカルボン酸無水物の導入量を求めたところ、1.0個/鎖であることが明らかとなった。また、 $^1\text{H}$ -NMRを測定したところ、3 ppm付近にコハク酸のメチレンに由来するピークが観測された。これらのNMR、IR分析の結果から、無水マレイン酸がポリプロピレン鎖に導入されていることが確認された。このポリプロピレンへの無水マレイン酸の導入(変性)条件と得られたポリマーの分析結果を表2に示す。

{0076}

{表2}

実施例／ 比較例	ポリプロピレンの変性条件 *1					ポリプロピレンの1 分子あたり導入量 (個/鎖)
	無水マレイン酸 (g)	ラジカル反応開始剤 (g)	溶媒 (g)	温度(℃)	時間(h)	
実施例1	1.0	トブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (0.05)	ヘプタン (20)	93	3.0	1.0
実施例2	0.1	アゾビスイソブチロニトリル (0.01)	キシレン (5)	60	2.0	1.4
実施例3	0.5	トブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (0.05)	キシレン (10)	93	4.0	10
実施例4	0.2	2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサ ン (0.05)	デカン (10)	136	8.0	2.7
実施例5	0.2	トブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (0.05)	トルエン (10)	93	10.0	1.5
実施例6	1.0	アゾビスイソブチロニトリル (0.05)	ヘキサン (5)	60	4.0	2.1
実施例7	0.5	2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサ ン (0.05)	キシレン (25)	138	4.0	30
実施例8	合計 2.0	トブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (計 0.04)	トルエン (10)	70	計8.0	17
実施例9	1.5	トブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (0.05) ⇒ 2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチル パーオキシヘキサン (0.05)	トルエン (10)	81⇒138	3.0⇒4.0	51
実施例10	1.5	トブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (計 0.12)	ヘプタン (5)	81	計12.0	43
比較例1	0.5	トブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (0.05)	ヘプタン(20)	93	3.0	~0
比較例2	—	トブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (0.05)	ヘプタン(20)	93	3.0	~0
比較例3	1.0	トブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (0.05)	ヘプタン(20)	93	3.0	~0

\*1:ポリマー 2g

## 【0077】(3) 変性ポリプロピレンの評価

前記で得られた無水マレイン酸変性ポリプロピレンにつ  
いて、極性を有する樹脂との親和性と溶媒への溶解性、  
及び熱安定性を評価した。これらの評価結果を表3に示  
す。尚、極性を有する樹脂との親和性は、水との接触角  
を測定することにより評価した。その測定方法は、ポリ  
プロピレン板の上に、得られた無水マレイン酸変性ポリ  
プロピレンを塗布し、25℃において、水との接触角を  
測定し、接触角 $\leq 30^\circ$  : ○、 $30^\circ < \text{接触角} \leq 60^\circ$   
: △、 $60^\circ < \text{接触角} \leq 90^\circ$  : ×とした。また、溶  
媒への溶解性は、トルエンへの溶解度を測定すること  
により評価した。その測定方法と評価基準は、25℃のト\*

\*トルエン100gに対し、無水マレイン酸変性ポリプロピ  
レンの溶解度(g)を測定し、無水マレイン酸変性ポリ  
プロピレンの溶解量 $\geq 20$ g : ○、 $20\text{g} > \text{溶解量} \geq 10$   
g : △、 $10\text{g} > \text{溶解量}$  : ×とした。さらに、熱安定  
性は、酸化防止剤等の添加剤を一切加えずに、空气中で  
165℃に3時間放置して、重量の減少量を測定するこ  
とにより評価した。重量減少 $\leq 5\%$  : ○、 $5\% < \text{重量減}$   
少 $\leq 10\%$  : △、重量減少 $> 10\%$  : ×とした。表中、  
—は未測定である。

【0078】

【表3】

実施例／ 比較例	極性材料との親和性 水との接触角	溶解性	熱安定性 (重量減少)
実施例1	△	○	—
実施例2	△	○	—
実施例3	○	○	○
実施例4	△	○	○
実施例5	△	△	—
実施例6	△	△	△
実施例7	○	○	○
実施例8	○	○	—
実施例9	○	○	—
実施例10	○	○	○
比較例1	×	×	○
比較例2	×	△	△
比較例3	×	×	×

【0079】[実施例2～10] 実施例1と同様にし

50 て、表1に示す条件でプロピレンの重合を行い、表2に

示す条件でポリプロピレンへの無水マレイン酸の導入を行った。この際、実施例8では、無水マレイン酸1.0gとラジカル反応開始剤であるt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートを0.02g加え、70℃で4時間反応させた後、さらに無水マレイン酸1.0g及びt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.02gを添加し70℃で4時間、合計8時間反応させた。また、実施例9では、無水マレイン酸1.5gとt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.05gを加え、81℃で3時間反応させた後、新たに2,5-ジメチル-2,5-ジ-t-ブチルパーオキシヘキサン0.05gを加えて、138℃で4時間反応させた。さらに、実施例10では、無水マレイン酸1.5gとt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.03gを加え、81℃で3時間反応させた後、更にt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.03gを添加し、81℃で3時間反応させ、これを繰返し、合計12時間反応させた。尚、実施例9のプロピレンの重合は、実施例4と同様にして、また、実施例10のプロピレンの重合は、実施例7と同様にして実施した。これらのプロピレンの重合条件と得られたポリマーの分析結果を表1に、ポリプロピレンへの無水マレイン酸の導入条件と得られたポリマーの分析結果を表2に示す。また、得られた無水マレイン酸変性ポリプロピレンの評価結果を表3に示す。

【0080】[比較例1~3] 比較例1は、メタロセン触媒を用いた以外は実施例1と同様にして、表1に示す条件でプロピレンの重合を行い、得られたポリプロピレンは、ヘプタンにほとんど溶解しなかったが、表2に示す条件でポリプロピレンへの無水マレイン酸との反応を行ったものである。また、比較例2は、実施例6と同様にしてプロピレンを重合し、無水マレイン酸を用いないで、ラジカル反応開始剤のみで反応を実施した。さらに、比較例3は、特開昭63-264607号公報の実施例1に従って調製した触媒を用い、添加する水素量を1500mlにした以外は同公報の応用例1と同様にしてプロピレンを重合後、表2に示す条件で変性反応を試みたものである。これらのプロピレンの重合条件と得られたポリマーの分析結果を表1に、ポリプロピレンへの無水マレイン酸の導入条件と得られたポリマーの分析結果を表2に示す。また、得られたポリマーの評価結果を表3に示す。

【0081】表1、2から明らかなように、実施例1~10で得られたポリマーは、ラセミダイアド分率[r]の値が0.51~0.88の範囲にあり、また、重量平均分子量(Mw)が5千~15万の範囲で、重量平均分子量/数平均分子量比(Mw/Mn)が1.1~2.0の範囲であり、さらに、ポリプロピレン1分子あたりの変性率(無水マレイン酸の導入)は、1.0~51個/鎖の範囲であった。また、表3から明らかなように、実

施例1~10で得られたポリマーは、極性を有する樹脂との親和性が高く、溶媒への溶解性が良好である。これらの結果から、実施例1~10で得られたポリマーは、ポリプロピレンや他の基材との良好な親和性があり、熱的な安定性が高く、しかも、溶媒に対する溶解度が高いという特徴を有している。熱安定性は、実施例3、4、7及び10において特に良好であった。なお、実施例で使用した変性前のポリプロピレンにおいて、ラセミダイアド分率[r r r r]の値は、いずれも0.50未満であった。

【0082】一方、比較例1で得られたポリマーは、重量平均分子量(Mw)が9.4万、重量平均分子量と数平均分子量の比(Mw/Mn)が1.8であり、分子量に関しては本発明の条件を満たしているものの、ラセミダイアド分率[r]の値は0.94であり、要件を満たしていない。このポリプロピレンは有機溶媒にほとんど溶けないため、無水マレイン酸による変性を試みても、表2に示すようにほとんど変性できなかった。このポリマーは、表3に示すように、シンジオタクチック構造に富んでいるため、熱安定性は良いものの、有機溶媒への溶解性が低く、また極性材料との親和性も悪い。また、比較例2で得られたポリプロピレンは、重量平均分子量(Mw)が3.2万、重量平均分子量と数平均分子量の比(Mw/Mn)が2.0であり、ラセミダイアド分率[r]の値は0.85であり(実施例6と同じ)、本発明の要件を満たしているが、無水マレイン酸で変性されていないので、溶媒への溶解性ならびに熱安定性は高いものの、極性材料との親和性が低い。さらに、比較例3で得られたポリマーは、ラセミダイアド分率[r]の値が0.01と低く、アイソタクチック構造に富んだポリプロピレンである。有機溶媒に溶けないため、無水マレイン酸による変性を試みても、表2に示すようにほとんど変性できなかった。また、アイソタクチック構造に富むため熱安定性が低く、溶媒に溶けず、しかも、極性材料との親和性が低いという結果となった。したがって、比較例1~3で得られたポリマーは、熱的な安定性、有機溶媒に対する溶解性及び極性材料との親和性がバランス良く高いという効果は得られないことが分かる。

【0083】

【発明の効果】本発明のジカルボン酸無水物を導入した変性ポリプロピレンは、 $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したラセミダイアド分率[r]が0.51~0.88の範囲にあるポリプロピレンの1分子あたり、ジカルボン酸無水物を平均1個以上有するという特徴を有しているために、ポリプロピレン及び極性を有する材料と良好な親和性があり、熱的な安定性が高く、しかも、溶媒に対する溶解度が高いという効果を有している。したがって、本発明の変性ポリプロピレンは、塗装や接着、印刷が容易にでき、かつ、溶媒に対する溶解度の観点から使用しにくいという問題も解決できる。

## フロントページの続き

(72)発明者 石原 毅  
埼玉県川越市並木272-16  
(72)発明者 堀井 政利  
埼玉県さいたま市辻 1-23-8-406  
(72)発明者 今西 邦彦  
神奈川県横浜市磯子区汐見台 1-5-1504  
- 422

(72)発明者 植木 聰  
東京都大田区山王 2-6-6-304  
(72)発明者 上田 丈晴  
東京都豊島区高田 1 丁目18番 1 号 オリジ  
ン電気株式会社内  
F ターム(参考) 4J100 AA03P BA16H CA01 CA10  
CA31 HA57 HC28 HC36 HE14  
JA01 JA03